

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/002659 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 23/28, C09D 123/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06378

(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 26 日 (26.06.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-199222 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋化成工業株式会社 (TOYO KASEI KOGYO COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒530-0004 大阪府 大阪市 北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号 Osaka (JP). 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都 千代田区 霞が関三丁目 2 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 柏原 健二 (KASHIHARA, Kenji) [JP/JP]; 〒676-0082 兵庫県 高砂市 曾根町 2 9 0 0 番地 東洋化成工業株式会社化成品研究所内 Hyogo (JP). 西岡 哲二 (NISHIOKA, Tetsuji)

[JP/JP]; 〒676-0082 兵庫県 高砂市 曾根町 2 9 0 0 番地 東洋化成工業株式会社化成品研究所内 Hyogo (JP). 津幡鹿 多津男 (TSUNEKA, Tatsuo) [JP/JP]; 〒676-0082 兵庫県 高砂市 曾根町 2 9 0 0 番地 東洋化成工業株式会社化成品研究所内 Hyogo (JP). 前川 昭二 (MAEKAWA, Shoji) [JP/JP]; 〒676-0082 兵庫県 高砂市 曾根町 2 9 0 0 番地 東洋化成工業株式会社化成品研究所内 Hyogo (JP). 和田 功 (WADA, Isao) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 0 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BINDER RESIN SOLUTION COMPOSITION, COATINGS, INKS, ADHESIVES AND PRIMERS

(54) 発明の名称: バインダー樹脂溶液組成物、塗料、インキ、接着剤およびプライマー

(57) Abstract: A binder resin solution composition which comprises (a) a chlorinated polyolefin obtained by chlorinating an isotactic polypropylene polymer having a molecular weight distribution of 3 or below and a melting point of 110 to 140 °C as determined with a differential scanning calorimeter to a chlorine content of 10 to 40 wt% and (b) an organic solvent and has a solid content of 10 to 50 wt%; and coatings, inks, and adhesives, containing the composition as the essential component.

(57) 要約:

本発明は、(a) 分子量分布が 3 以下で、示差走査型熱量計により測定した融点が 110~140℃であるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを、塩素含有率 10~40 重量%まで塩素化した塩素化ポリオレフィンと、(b) 有機溶剤とからなり、固形分濃度が 10~50 重量%であるバインダー樹脂溶液組成物、該組成物を有効成分とする塗料、インキおよび接着剤を提供するものである。

明 細 書

バインダー樹脂溶液組成物、塗料、インキ、接着剤およびプライマー

技 術 分 野

- 5 本発明は、ポリオレフィン系樹脂、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレンジエン共重合体などの保護または美粧を目的として用いられるバインダー樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、これらのシートやフィルムおよび成形物に対し優れた付着性や耐溶剤性等を示し、且つ低温流動性が良好な、塗料、プライマー、印刷インキ、あるいは接着剤用の
- 10 バインダー樹脂溶液組成物に関する。

背 景 技 術

- 一般に、ポリオレフィン系樹脂は、比較的安価で、優れた性能、例えば、耐薬品性、耐水性、耐熱性等を有し、自動車部品、電気部品、建築資材、食品包装用
- 15 フィルム等の材料として広い分野で使用されている。しかしながら、このような特徴を有しながら、ポリオレフィン系樹脂は、結晶性で且つ非極性であるが故に、塗装や接着を施すことが困難である。

- このような難付着性なポリオレフィン系樹脂の塗装や接着には、ポリオレフィン系樹脂に対して強い付着力を有する低塩素化ポリオレフィンが、従来よりバインダー樹脂として使用されている。例えば特公昭46-27489号公報には、20～40重量%まで塩素化した塩素化アイソタクチックポリプロピレンがポリプロピレンフィルム
- 20 の印刷インキ用バインダー樹脂として提案されている。特公昭50-35445号公報や特公昭50-37688号公報には、20～40重量%まで塩素化した塩素化プロピレン-エチレン共重合体が、ポリオレフィンに対する印刷インキや接着
- 25 剤用のバインダー樹脂として提案されている。

また、特公昭63-50381号公報、特公昭63-36624号公報等には、カルボン酸および/またはカルボン酸無水物を含有する塩素含有率が5～50重量%の低塩素化プロピレン- α -オレフィン共重合体が、ポリオレフィン系成形品の塗装用プライマーやコーティング用のバインダー樹脂として提案されている。

- 一般に、上記したような塩素化ポリオレフィン類は、塩素含有率が高くなるほどポリオレフィンに対する付着性や耐溶剤性が悪くなる傾向にあるため、塩素含有率はできるだけ低く設定するのが望ましい。しかしながら、塩素含有率が低すぎると、溶液状態が悪くなり、保存中に増粘したりゲル化するため、塗工やスプレー塗装等の作業性が著しく悪くなる。また、低塩素化ポリオレフィンの塩素含有率を、塗工やスプレー塗装等の作業性が悪くならない範囲に設定したとしても、低温で保存した場合に溶液の流動性が悪くなり、冬期の低温時における取り扱い作業に大きな制限が加わる。低塩素化ポリオレフィンの溶液濃度を低くすれば、低温流動性を改善することは可能であるが、濃度が低いと、インキや塗料に加工する際、顔料分散が困難になったり、輸送コストが高くなる等の問題を生ずる。

このような問題点を改良すべく、特開平6-306227号公報には、脂環式炭化水素と芳香族炭化水素との混合溶剤に低塩素化ポリオレフィンを溶解させて得られるバインダー樹脂溶液が、低温流動性が良好なバインダー樹脂溶液組成物として提案されている。

- しかしながら、このような混合溶剤を用いる場合、製造する際に工程上手間がかかり、コスト高になる。また、例えば、塗装用プライマー成分の一部として用いる場合、分散樹脂と混合した際に、溶剤組成が変わることなどが原因となり、低温流動性が不良化するため、根本的な解決策とは言い難い。

20

発 明 の 開 示

本発明の目的は、低塩素化ポリオレフィンの低温流動性や作業性を損なうことなく、ポリオレフィンに対して付着性が良好で、且つ耐溶剤性に優れる、塗料、プライマー、印刷インキあるいは接着剤用のバインダー樹脂溶液組成物を提供することにある。

- 25 本発明の他の目的および特徴は、以下の記載により明らかにされるであろう。

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の分子量分布と融点を有するアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを塩素化した塩素化ポリオレフィンを、有機溶剤に溶解させることにより得られるバインダー樹脂溶液組成物が、良好な低温流動性および作業性を示し、且つポリオレフィンに対して優れた付着性と耐

溶剤性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記に示すとおりのバインダー樹脂溶液組成物、塗料、インキ、接着剤およびプライマーを提供するものである。

1. (a) 分子量分布が3以下で、示差走査型熱量計により測定した融点が1
5 10～140℃であるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを、塩素含有率10～40重量%まで塩素化した塩素化ポリオレフィンと、(b) 有機溶剤とからなり、固形分濃度が10～50重量%であるバインダー樹脂溶液組成物。
2. (a) 分子量分布が3以下で、示差走査型熱量計により測定した融点が1
10～140℃であるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを、塩素含有
10 率10～40重量%まで塩素化した塩素化ポリオレフィンに、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選択される少なくとも1種の不飽和カルボン酸モノマーを1～10重量%グラフト重合したカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンと、(b) 有機溶剤とからなり、固形分濃度が10～50重量%であるバインダー樹脂溶液組成物。
- 15 3. (a) 分子量分布が3以下で、示差走査型熱量計により測定した融点が110～140℃であるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーに、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選択される少なくとも1種の不飽和カルボン酸モノマーを1～10重量%グラフト重合したカルボキシル基含有ポリオレフィンを、塩素含有率10～40重量%まで塩素化したカルボキシル基含有塩素化ポリオレ
20 フィンと、(b) 有機溶剤とからなり、固形分濃度が10～50重量%であるバインダー樹脂溶液組成物。
4. アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーが、プロピレン・ α -オレフィンアイソタクチックランダム共重合体であることを特徴とする上記項1～3のいずれか1項に記載のバインダー樹脂溶液組成物。
- 25 5. アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーが、プロピレン・エチレンアイソタクチックランダム共重合体であることを特徴とする上記項1～3のいずれか1項に記載のバインダー樹脂溶液組成物。
6. アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーが、アイソタクチックポリプロピレンであることを特徴とする上記項1～3のいずれか1項に記載のバインダー

一樹脂溶液組成物。

7. アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーが、メタロセン触媒の存在下に製造されることを特徴とする上記項1～6のいずれか1項に記載のバインダー樹脂溶液組成物。

5 8. 上記項1～7のいずれか1項に記載のバインダー樹脂溶液組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用の塗料。

9. 上記項1～7のいずれか1項に記載のバインダー樹脂溶液組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用のインキ。

10 10. 上記項1～7のいずれか1項に記載のバインダー樹脂溶液組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用の接着剤。

11. 上記項2または3に記載のバインダー樹脂溶液組成物を有効成分とするポリオレフィン樹脂塗装用のプライマー。

15 本発明のバインダー樹脂溶液組成物の樹脂成分としては、アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを塩素化した塩素化ポリオレフィン、アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを塩素化した塩素化ポリオレフィンに不飽和カルボン酸モノマーをグラフト重合したカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン、および、アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーに不飽和カルボン酸モノマーをグラフト重合したカルボキシル基含有ポリオレフィンを塩素化したカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを用いることができる。

20 原料として用いるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーとしては、プロピレン・ α -オレフィンアイソタクチックランダム共重合体、アイソタクチックポリプロピレン等が挙げられ、プロピレン・ α -オレフィンアイソタクチックランダム共重合体が好ましい。

25 プロピレン・ α -オレフィンアイソタクチックランダム共重合体における α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素原子数2、4～20の α -オレフィンが挙げられ、エチレンが好ましい。 α -オレフィンを2種類用いてもよい。 α -オレフィンを2種類用いた場合の三元ランダム共重合体としては、例えば、プロ

ピレン・エチレン・ブテンアイソタクチックランダム共重合体が挙げられる。製造上の取扱い性の点からは、1-ブテンを0.5モル%以下用いてもよい。

原料として用いるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーにおいては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により求められる分子量分布（ M_w/M_n ）が3以下であり、好ましくは1～2.7である。

また、原料として用いるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーにおいては、示差走査型熱量計により測定した融点（ T_m ）が110～140℃であり、好ましくは115～135℃である。この融点の測定条件は、サンプル約5mgを昇温速度30℃/分で室温から240℃まで昇温し、240℃で10分間保持し、次いで、降温速度10℃/分で30℃まで降温する。融点はピーク温度とする。

原料として用いるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーにおいては、135℃、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、好ましくは0.1～1.2 dl/g、より好ましくは0.3～1.0 dl/g、特に好ましくは0.5～5 dl/gである。

本発明で好ましく用いられるプロピレン・ α -オレフィンアイソタクチックランダム共重合体は、例えば α -オレフィンがエチレンの場合、プロピレンから導かれる構成単位含有量が、好ましくは85.7～98.5モル%（90～99重量%）、より好ましくは88.5～97.0モル%（92～98重量%）、特に好ましくは89.9～96.0モル%（93～97.3重量%）であり、エチレンから導かれる構成単位含有量が、好ましくは1.5～14.3モル%（1～10重量%）、より好ましくは3.0～11.5モル%（2～8重量%）、特に好ましくは4.0～10.1モル%（2.7～7重量%）である。

本発明に用いられるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーは、メタロセン触媒を用いて製造されるのが好ましい。

ここで、メタロセン触媒とは、（A）メタロセン化合物と（B）有機アルミニウムオキシ化合物、および／または前記遷移金属化合物（A）と反応したイオン性化合物と、所望により（C）有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒をいう。すなわち、以下の4つの場合がある。

(i) A (メタロセン化合物) + B (有機アルミニウムオキシ化合物)

(ii) (A + B) のイオン性化合物

(iii) A + B + C (有機アルミニウム化合物)

(iv) (A + B) のイオン性化合物 + C

- 5 本発明で用いられるメタロセン化合物 (A) としては、下記一般式 (1) で表される遷移金属化合物を挙げることができる。



一般式 (1) 中、Mは周期律表第4A族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタン、ハフニウムであり、xは遷移金属の原子価を示す。

10

一般式 (1) 中、Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。Lが2以上

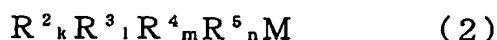
- 15 上の場合は、同一または異なってもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはアラキル置換シクロペンタジエニル基、さらにインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒド
20 ロインデニル基、フルオレニル基等が挙げられる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基等で置換されていてもよい。

上記一般式 (1) で示される化合物が、配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレン等のアルキレン基、イソプロピ
25 リデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基等を介して結合されていることが好ましい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLとしては、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基 ($-SO_3R^1$)

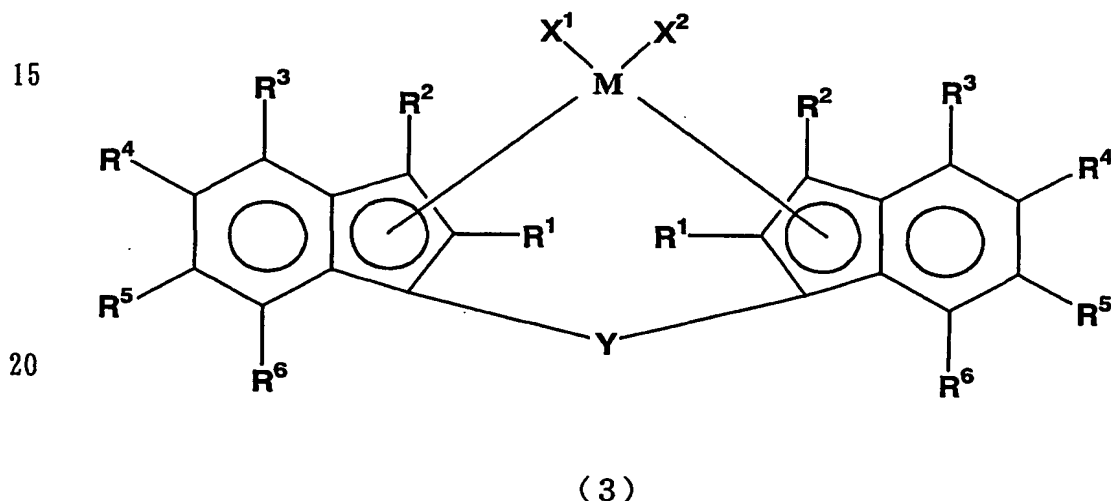
；ここで、 R^1 はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、またはハロゲン原子もしくはアルキル基で置換されたアリール基を示す。）、ハロゲン原子または水素原子等が挙げられる。

上記一般式（１）で表されるメタロセン化合物（Ａ）は、例えば遷移金属の原子価が４である場合、より具体的には下記一般式（２）で表される。



一般式（２）中、 M は一般式（１）と同様の遷移金属であり、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、シクロペンタジエニル骨格を有する基または一般式（１）中のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L と同様である。 k は１以上の整数であり、 $k + l + m + n = 4$ である。

本発明においては、メタロセン化合物（Ａ）として下記一般式（３）で表される遷移金属化合物を用いることができる。



一般式（３）中、 M は周期律表第４Ａ族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

一般式（３）中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；メチル、エチル、プロ

- ピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイ
コシル、ノルボニル、アダマンチル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シク
ロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル
などのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチル
5 フェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチル
ナフチル、アントラセニル、フェナントリル等のアリール基等の炭素数1～20
の炭化水素基；前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基
；メチルシリル、フェニルシリル等のモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、
ジフェニルシリル等のジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシ
10 リル、トリプロピロシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、
ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナ
フチルシリル等のトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテル等の炭化
水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチル等のケイ素置換アル
キル基、トリメチルシリルフェニル等のケイ素置換アリール基等のケイ素含有基
15 ；ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ
基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリ
ーロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシ等のアリールアルコキシ基等
の酸素含有基；前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含
有基；アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピル
20 アミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ等のアルキルアミノ基、フェ
ニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフ
ェニルアミノ等のアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基等の窒素含
有基；ジメチルフォスフィノ等のフォスフィノ基等のリン含有基等である。

一般式(3)において、 R^1 は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、
25 エチル、プロピルの炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましい。また、
 R^2 は水素原子または炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子またはメ
チル、エチル、もしくはプロピルの炭素数1～3の炭化水素基であることが好ま
しい。

一般式(3)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロ

- ゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基を示す。R³、R⁴、R⁵およびR⁶のうち、R³を含む2個の基がアルキル基であることが好ましく、R³とR⁵、またはR³とR⁶がアルキル基であることが好ましい。また、このアルキル基はハロゲン原子、ケイ素含有基等で置換されていて
- 5 もよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては前記R¹、R²で例示した置換基等が挙げられる。

一般式(3)中、R³、R⁴、R⁵およびR⁶で示される基のうち、アルキル基以外の基は水素原子であることが好ましい。炭素数 1～20 の炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s e

10 c-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチル等の鎖状アルキル基および環状アルキル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリールアルキル基等が挙げられ、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

- 15 また、一般式(3)中、R³、R⁴、R⁵およびR⁶から選ばれる2種の基が互いに結合して、芳香族環以外の単環あるいは多環を形成してもよい。

一般式(3)中、X¹およびX²はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。具体的には、前記R¹およびR²と同様のハロゲン原

20 子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基等が例示できる。

イオウ含有基としては、前記R¹、R²と同様の基、およびメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート等のスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエン

25 スルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート等のスルフィネート基等が例示できる。

- 一般式(3)中、Yは炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ 、 $-AlR^7-$ (ただし、
- 5 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基を示す。)を示す。具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-ジシクロヘキシレン等のアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基等の炭素数1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリ
- 15 ル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレン等のアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレン等のアルキルジシリレン、アルキルアリールジシリレン、アリールジシリレン基等の2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基等であり、
- 20 R^7 は、前記 R^1 、 R^2 と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基等である。

このうち2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンであることが特に好ましい。

25

また一般式(3)において、 $R^1 \sim R^6$ の組合せが、 R^1 が炭化水素基、 R^3 が炭素数6～16のアリール基、 R^2 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるものも好ましい。この場合、 X^1 、 X^2 としては、ハロゲン基、炭素数1～20の炭化水素

基であることが好ましい。

上記R¹の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素数1～4の炭化水素基であることが好ましい。また、上記R³の炭素数6～16のアリール基としては、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、
 5 フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル（ペリナフテニル）、アセアントリレニル等である。これらのうちフェニル、ナフチルであることが好ましい。これらのアリール基は、前記R¹と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基等で置換されていてもよい。

- 10 上記R¹～R⁶の組合せにおける具体的なメタロセン化合物（A）としては、*rac*-ジメチルシリレンービス（4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス（2-メチル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス（2-メチル-4-（ α -ナフチル）-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 15 *rac*-ジメチルシリレンービス（2-メチル-4-（ β -ナフチル）-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス（2-メチル-4-（1-アントラセニル）-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

上記した構造のメタロセン化合物のうち、好ましい化合物を以下に例示する。

- 20 *rac*-ジメチルシリレンービス {1-（2-メチル-4-フェニルインデニル）} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-（2-エチル-4-フェニルインデニル）} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-（2-エチル-4-（ α -ナフチル）インデニル）} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-（2-エチル-
 25 4-（ β -ナフチル）インデニル）} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-（2-エチル-4-（2-メチル-1-ナフチル）インデニル）} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-（2-エチル-4-（5-アセナフチル）インデニル）} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-（2-エチル-4-（9-アントラ

- セニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンー
ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニ
ウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル-4-
(*o*-メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメ
5 チルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(*m*-メチルフェニル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-(2-
エチル-4-(*p*-メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(2, 3-ジメチル
フェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン
10 ービス {1-(2-エチル-4-(2, 4-ジメチルフェニル) インデニル) }
ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル
-4-(2, 5-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(2, 4, 6-トリ
メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシ
15 リレンービス {1-(2-エチル-4-(*o*-クロロフェニル) インデニル) }
ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル
-4-(*m*-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-
ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(*p*-クロロフェニル) イ
ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-
20 (2-エチル-4-(2, 3-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(2,
6-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメ
チルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(3, 5-ジクロロフェニル) イ
ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-
25 (2-エチル-4-(2-プロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロ
リド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(3-プロモ
フェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン
ービス {1-(2-エチル-4-(4-プロモフェニル) インデニル) } ジルコ
ニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル-4-

- ル-4-(β -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(8-メチル-9-ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(5-アセナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(9-アントラセニル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(9-フェナントリル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ペンチル-4-(α -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(α -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(β -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(5-アセナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(9-アントラセニル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(9-フェナントリル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(α -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(β -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(5-アセ

- ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-(2-*i*-ブチル-4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-(2-*i*-ブチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-
- 5 *c*-ジメチルシリレンービス {1-(2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-(2-ネオペンチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-(2-*n*-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス {1-
- 10 (2-*n*-ヘキシル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレンービス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレンービス {1-(2-エチル-4-
- 15 (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレンービス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレンービス {1-
- 20 (2-エチル-4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレンービス {1-(2-エチル-4-(ビフェリニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチレンービス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチレンービス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレンービス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレンービス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル

ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス { 1 - (2 - *n*-プロピル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミレン-ビス { 1 - (2 - エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミレン-ビス { 1 - (2 - エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミレン-ビス { 1 - (2 - *n*-プロピル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルスタニレン-ビス { 1 - (2 - エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルスタニレン-ビス { 1 - (2 - エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルスタニレン-ビス { 1 - (2 - *n*-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド等である。

本発明で用いられるメタロセン触媒のうち有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサン化合物を用いることができる。

15 本発明で用いられるメタロセン触媒において用いることのできるイオン性化合物としては、トリフェニルカルベニルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ*n*-ブチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、*N,N*-ジメチルアニリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート等が例示で
20 きる。

アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーの重合方法としては、炭化水素溶媒下での懸濁重合、プロピレン溶媒下での懸濁重合、気相重合等の方法を採用することができる。

本発明に用いる塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は、10～40重量%である。
25 る。塩素含有率が10重量%未満では溶剤に対する溶解性が悪くなり、良好な低温流動性が得られない。また、塩素含有率が40重量%を超えるとポリオレフィンに対する付着性や耐溶剤性が悪くなるため好ましくない。好ましい塩素含有率は、20～30重量%である。

不飽和カルボン酸モノマーをグラフト重合したカルボキシル基含有塩素化ポリ

オレフィンにおいても、塩素含有率は10～40重量%である。好ましい塩素含有率は、20～30重量%である。

アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーに不飽和カルボン酸モノマーをグラフト重合する方法は、ラジカル発生剤の存在下で該ポリオレフィンを融点以上
5 に加熱溶融して反応させる方法（溶融法）、該ポリオレフィンを有機溶剤に溶解させた後にラジカル発生剤の存在下に加熱攪拌して反応させる方法（溶液法）等、公知の方法によって行うことができる。

溶融法の場合には、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し、融点以上300℃以下の温度で反応させるので、操作が簡単である上、短時間で
10 反応できるという利点がある。一方、溶液法においては、反応溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤を使うことが好ましい。反応温度は100～180℃、反応時間は1～5時間であり、副反応が少なく、均一なグラフト重合物を得ることができるという特徴がある。

反応に用いるラジカル発生剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーフタレート、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシビバレート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシドのようなパーオキシド類や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソプロピオニトリル等のアゾニトリル類がある。
15

また、反応に用いる不飽和カルボン酸モノマーとしては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸等が例示される。
20

不飽和カルボン酸モノマーのグラフト率は1～10重量%である。1重量%未満では組成物中の極性基の含有量が少なくなりすぎて十分な接着性が得られず、
25 10重量%を超えるものは塩素化の途中でゲル化する。

アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを塩素化した塩素化ポリオレフィンに不飽和カルボン酸モノマーをグラフト重合する方法は、上記した溶液法に準じて反応を行えば良いが、反応温度は60～120℃が好ましい。温度が低すぎ

ると反応の進行が遅くなり、温度が高すぎると塩素化ポリオレフィンが分解するため好ましくない。また、不飽和カルボン酸モノマーのグラフト率は1～10重量%である。1重量%未満では組成物中の極性基の含有量が少なくなりすぎて十分な接着性が得られず、10重量%を超えるものは良好な物性が得られない。

- 5 ポリオレフィンの塩素化は、公知の方法で容易に実施できる。例えば、ポリオレフィン系樹脂（アイソタクチックポリプロピレン系ポリマー、または、これに不飽和カルボン酸モノマーをグラフト重合したカルボキシル基含有ポリオレフィン）を、塩素化反応溶剤に溶解し、触媒の存在下または紫外線の照射下において、常圧または加圧下に、50～150℃の温度で塩素ガスを吹き込み、反応させる
- 10 ことにより行われる。

- 塩素化反応に用いられる触媒としては、例えば、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、シクロヘキサノ
- 15 ンパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンヒドロパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシイソブチレートのようなパーオキサイド類や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソプロピオニトリル等のアゾニトリル類等が挙げられる。

- 塩素化反応に用いる溶剤としては、ハロゲン化溶剤、例えばテトラクロロエ
- 20 レン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が使用されるが、特にクロロホルムが好適である。

本発明のバインダー樹脂溶液組成物を製造する場合、上記した塩素化ポリオレフィン類を乾固した後、有機溶剤に溶解しても良いが、塩素化反応が終了した後、塩素化反応溶剤を留去し、有機溶剤と置換しても良い。

- 25 該バインダー樹脂溶液組成物の固形分濃度は、10～50重量%である。10重量%未満では、インキや塗料に加工する際、顔料分散が困難になったり、輸送コストが高くなる等の問題が生ずる。50重量%を超えると、低温流動性が悪くなり、冬の低温時における取り扱い作業に大きな制限が加わるため好ましくない。好ましい固形分濃度は、20～40重量%である。

本発明のバインダー樹脂溶液組成物に用いられる有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤が好ましい。

- 本発明の特徴とするところは、ポリオレフィン類に対して付着性が良好な低塩素化ポリオレフィンの性質をさらに向上させることにある。すなわち、本来、低塩素化ポリオレフィンは塩素含有率が低くなるほどポリオレフィンに対する付着性が良好になり、耐溶剤性も改善されるが、溶液状態が悪くなり、保存中に増粘ゲル化したり、低温での流動性が悪くなる。このため、塗工やスプレー塗装等の作業性が著しく悪くなったり、冬期の低温時における取り扱い作業に大きな制限が加わる。しかしながら、本発明のように、分子量分布が3以下で示差走査型熱量計により測定した融点が110～140℃であるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを塩素化して得られる低塩素化ポリオレフィンを樹脂成分とするバインダー樹脂溶液組成物は、溶液状態が良好で、低温流動性に優れ、しかもポリオレフィンに対する付着性および耐溶剤性が良好である。

- 本発明のバインダー樹脂溶液組成物は、ポリオレフィンフィルム、シートおよび成形物等の塗料、インキおよび接着剤等のバインダー用組成物として使用できる。また、不飽和カルボン酸モノマーをグラフト重合したカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを含む組成物は、ポリオレフィン系のバンパー塗装用プライマーとしても使用できる。

- 本発明のバインダー樹脂溶液組成物は、そのままコーティングして用いても良いが、顔料、溶剤、その他の添加剤を加えて混練、分散し、塗料やインキとして用いることができる。また、該バインダー樹脂はそれだけでバランスのとれた塗膜物性を示すが、必要であれば、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルポリオール、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリオール、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂、塩素化ポリオレフィン等をさらに添加して用いても良い。

本発明のバインダー樹脂溶液組成物は、低塩素化ポリオレフィンの低温流動性や作業性を損なうことなく、ポリオレフィンに対して付着性が良好で、且つ耐溶剤性に優れるので、塗料、プライマー、印刷インキあるいは接着剤用のバインダー樹脂溶液組成物として有用である。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

5 実施例 1

十分に窒素置換した2リットル容量のオートクレープに、ヘキサンを900m
1 仕込み、トリイソブチルアルミニウムを1ミリモル加え、70℃に昇温した後、
プロピレンとエチレンとを供給して全圧0.71MPaにし、メチルアルミノキ
サン0.30ミリモル、*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2-メチルー
10 4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.
001ミリモル加え、プロピレンとエチレンを連続的に供給して全圧を0.71
MPaに保ちながら30分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール
中でプロピレン・エチレンアイソタクチックランダム共重合体を回収し、110
℃で12時間減圧乾燥した。

15 このようにして、メルトフローレート(ASTM1238/230℃/2.1
6kg荷重)が10g/10分で、エチレン成分含有量が4.0モル%(2.7
重量%)で、Mw/Mnが2.6で、Tmが131℃のプロピレン・エチレンア
イソタクチックランダム共重合体(以下、PE-1という)を得た。

上記PE-1(280g)およびクロロホルム2520gを、攪拌機を取り付
20 けたオートクレープ中に加え、窒素置換を約5分間行った後、110℃に加熱し
て樹脂を十分に溶解させた。次いで、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチル
ヘキサノエート1.4gを加え、塩素ガスを吹き込んで、塩素含有率が異なる3
種類の反応液を抜き取った。反応溶媒であるクロロホルムを減圧下で留去し、次
いでトルエンを加えて溶解させることにより、塩素含有率が15重量%、20重
25 量%、25重量%であり、固形分濃度が20重量%の塩素化ポリオレフィンのト
ルエン溶液を得た。

実施例 2

実施例1の前半の方法に準じて、メルトフローレート(ASTM1238/2
30℃/2.16kg荷重)が3g/10分で、エチレン成分含有量が6.2モ

ル% (4.2重量%) で、 M_w/M_n が2.0で、 T_m が117℃のプロピレン・エチレンアイソタクチックランダム共重合体 (以下、PE-2という) を得た。

このPE-2を実施例1の後半の方法に準じて塩素化し、塩素含有率が15重量%、20重量%、25重量%であり、固形分濃度が20重量%の塩素化ポリオ
5 レフィンのトルエン溶液を得た。

比較例1

チタン系触媒を用いて製造されたポリプロピレン (以下、PP-1という) を、
実施例1の方法に準じて塩素化し、塩素含有率が15重量%、20重量%、25
重量%であり、固形分濃度が20重量%の塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液
10 を得た。

比較例2

チタン系触媒を用いて製造された結晶性プロピレン・エチレンランダムコポリ
マー (エチレン成分含有量=4.0モル% (2.7重量%) ; 以下、PE-3と
いう) を、実施例1の方法に準じて塩素化し、塩素含有率が15重量%、20重
15 量%、25重量%であり、固形分濃度が20重量%の塩素化ポリオレフィンのト
ルエン溶液を得た。

比較例3

チタン系触媒を用いて製造された結晶性プロピレン・エチレンランダムコポリ
マー (エチレン成分含有量=5.9モル% (4.0重量%) ; 以下、PE-4と
20 いう) を、実施例1の方法に準じて塩素化し、塩素含有率が15重量%、20重
量%、25重量%であり、固形分濃度が20重量%の塩素化ポリオレフィンのト
ルエン溶液を得た。

実施例3

上記PE-1 (280g)、無水マレイン酸16.8g、ジ-tert-ブチ
25 ルパーオキサイド5.6gおよびトルエン420gを、攪拌機を取り付けたオー
トクレープ中に加え、窒素置換を約5分間行った後、加熱攪拌しながら140℃
で5時間グラフト反応を行った。反応終了後、反応液を大量のメチルエチルケト
ン中に投入して樹脂を析出させた。この樹脂を、さらにメチルエチルケトンで数
回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した。減圧乾燥後、得られた無水マレ

イン酸変性ポリオレフィンを、実施例 1 の方法に準じて塩素化し、塩素含有率が 10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%であり、固形分濃度が 20 重量%の無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

実施例 4

- 5 上記 PE-2 を、実施例 3 の方法に準じて反応させ、塩素含有率が 10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%であり、固形分濃度が 20 重量%の無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

比較例 4

- 10 上記 PP-1 を、実施例 3 の方法に準じて反応させ、塩素含有率が 10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%であり、固形分濃度が 20 重量%の無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液を得た。

比較例 5

- 15 上記 PE-3 を、実施例 3 の方法に準じて反応させ、塩素含有率が 10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%であり、固形分濃度が 20 重量%の無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

比較例 6

- 20 上記 PE-4 を、実施例 3 の方法に準じて反応させ、塩素含有率が 10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%であり、固形分濃度が 20 重量%の無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

比較例 7

メタロセン触媒を用いて製造されたシンジオタクチックポリプロピレン（商品名「チアロ」、三井化学(株)製）を、実施例 3 の方法に準じて反応させ、塩素含有率が 10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%であり、固形分濃度が 20 重量%の無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

25 実施例 5

上記 PE-1 を、実施例 1 の方法に準じて塩素化し、塩素含有率が 10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%であり、固形分濃度が 20 重量%の塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。各塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液 350 g を、攪拌機、滴下ロート、温度計および還流管を備え付けた三つ口フラ

- スコに入れ、次いで無水マレイン酸 1 g を投入した。一定の温度に保たれた油浴中で系内を 80℃ に加温した後、滴下ロートからトルエン 5 ml で希釈したベンゾイルパーオキサイド 0.5 g を約 10 分間かけて滴下した。滴下後、系内を 80℃ に保ち、攪拌しながら 5 時間反応を行った。反応終了後、反応溶液を冷却し、
- 5 トルエンで調整することにより、固形分濃度が 20 重量% の無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

実施例 6

- 上記 PE-2 を、実施例 5 の方法に準じて反応させ、塩素含有率が 10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量% であり、固形分濃度が 20 重量% の無水マ
- 10 レイン酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

上記実施例 1～6 および比較例 1～7 で得た塩素化ポリオレフィン溶液を用いて、以下の特性について評価した。

(1) 低温流動性

- 実施例 1～6、比較例 1～7 で得た塩素化ポリオレフィン溶液を、5℃、-5
- 15℃、-10℃ の雰囲気下で 10 日間保存した各塩素化ポリオレフィン溶液の溶液状態（低温流動性）を表 1 および表 2 に示した。各表において、○は「流動性あり」を示し、×は「流動性なし（ゲル化）」を示す。

(2) 耐ガソリン性

- 実施例 1～6、比較例 1～7 で得た塩素化ポリオレフィン溶液を、フォードカップ #4 で 12 秒 / 20℃ になるようにトルエンで粘度調整を行い、イソプロピルアルコールで洗浄したポリプロピレン板（三井ノーブレン社製 SB-E3 を定法によりプレス成形したもの、100 mm × 50 mm、厚さ 2 mm）にスプレー塗装し、80℃ で 10 分間乾燥した。続いて、2 液硬化型ウレタン塗料を塗布量が 50～60 g/m² になるようにスプレー塗装し、約 10 分間室温で乾燥した
- 25 後、80℃ で 45 分間乾燥した。室温に戻して 24 時間経過したものをテストした。塗装したポリプロピレン板の塗面上に素地に達するスクラッチを入れ、20℃ に保温したレギュラーガソリンに 2 時間浸漬し、塗膜の状態を調べた。結果を表 1 および表 2 に示した。

(3) 層間密着性

実施例 3～6、比較例 4～7 で得た無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン溶液を用いて上記（2）の方法で塗装したポリプロピレン板の塗面上に、1 mm 間隔で素地に達する 100 個のマス目を作り、その上にセロハンテープを圧着させて塗面に対して 90° の角度で引き剥がし、マス目の残存数を調べた。結果を 5 表 2 に示した。

（4）温水浸漬後の層間密着性

実施例 3～6、比較例 4～7 で得た無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン溶液を用いて上記（2）の方法で塗装したポリプロピレン板を 40℃ に保った温水中に 240 時間浸漬し、上記（3）と同様の方法で評価した。結果を表 2 に示した。

（5）耐ガソール性

実施例 3～6、比較例 4～7 で得た無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン溶液を用いて上記（2）の方法で塗装したポリプロピレン板を 20℃ に保温したガソール（レギュラーガソリン：エタノール＝90：10（重量比））中に 15 20 分間浸漬し、塗膜状態を調べた。結果を表 2 に示した。

表 1

	塩素含有率 (重量%)	低温流動性			耐ガソリン性
		5℃	-5℃	-10℃	
実施例 1	15	○	×	×	剥離なし
	20	○	○	×	剥離なし
	25	○	○	○	剥離なし
実施例 2	15	○	×	×	剥離なし
	20	○	○	×	剥離なし
	25	○	○	○	剥離なし
比較例 1	15	×	×	×	剥離なし
	20	×	×	×	剥離なし
	25	○	×	×	剥離あり
比較例 2	15	×	×	×	剥離なし
	20	○	×	×	剥離なし
	25	○	○	×	剥離あり
比較例 3	15	×	×	×	剥離なし
	20	○	×	×	剥離なし
	25	○	○	×	剥離あり

[表 1 の結果の考察]

実施例 1 は、分子量分布が 2. 6 で示差走査型熱量計により測定した融点が 131℃であるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを塩素化したものを有機溶剤に溶解したものであり、実施例 2 は、分子量分布が 2. 0 で示差走査型熱量計により測定した融点が 117℃であるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを塩素化したものを有機溶剤に溶解したものである。比較例 1～3 は、各ポリオレフィンを塩素化したものを有機溶剤に溶解したものである。低温流動性については、明らかに実施例 1 と実施例 2 の方が比較例 1～3 よりも優れている。また、耐ガソリン性についても実施例 1 と実施例 2 の方が優れている。

10

15

20

25

性したものを有機溶剤に溶解したものである。実施例 4 は、分子量分布が 2.0 で示差走査型熱量計により測定した融点が 117℃であるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを無水マレイン酸で変性した後に塩素化したものを有機溶剤に溶解したものであり、実施例 6 は、該アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを塩素化した後に無水マレイン酸で変性したものを有機溶剤に溶解したものである。比較例 4～7 は、無水マレイン酸でグラフト変性した各ポリオレフィンを塩素化したものを有機溶剤に溶解したものである。実施例 3～6 の方が、比較例 4～6 よりも、低温流動性が良好であるにもかかわらず、塗膜性能が優れている。また、実施例 3～6 の方が、比較例 7 よりも、塗膜性能が優れている。実施例 3～6 は、従来にない、低温流動性と塗膜性能の両方を兼ね備えたものであるといえる。

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. (a) 分子量分布が3以下で、示差走査型熱量計により測定した融点が110～140℃であるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを、塩素含有率
5 10～40重量%まで塩素化した塩素化ポリオレフィンと、(b) 有機溶剤とからなり、固形分濃度が10～50重量%であるバインダー樹脂溶液組成物。
2. (a) 分子量分布が3以下で、示差走査型熱量計により測定した融点が110～140℃であるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーを、塩素含有率
10 10～40重量%まで塩素化した塩素化ポリオレフィンに、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選択される少なくとも1種の不飽和カルボン酸モノマーを1～10重量%グラフト重合したカルボキシ基含有塩素化ポリオレフィンと、
(b) 有機溶剤とからなり、固形分濃度が10～50重量%であるバインダー樹脂溶液組成物。
- 15 3. (a) 分子量分布が3以下で、示差走査型熱量計により測定した融点が110～140℃であるアイソタクチックポリプロピレン系ポリマーに、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選択される少なくとも1種の不飽和カルボン酸モノマーを1～10重量%グラフト重合したカルボキシ基含有ポリオレフィンを、
20 塩素含有率10～40重量%まで塩素化したカルボキシ基含有塩素化ポリオレフィンと、(b) 有機溶剤とからなり、固形分濃度が10～50重量%であるバインダー樹脂溶液組成物。
4. アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーが、プロピレン・ α -オレフィン
25 アイソタクチックランダム共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のバインダー樹脂溶液組成物。
5. アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーが、プロピレン・エチレンアイソタクチックランダム共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか

1 項に記載のバインダー樹脂溶液組成物。

6. アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーが、アイソタクチックポリプロピレンであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のバインダー樹脂溶液組成物。

7. アイソタクチックポリプロピレン系ポリマーが、メタロセン触媒の存在下に製造されることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のバインダー樹脂溶液組成物。

10

8. 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のバインダー樹脂溶液組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用の塗料。

9. 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のバインダー樹脂溶液組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用のインキ。

10. 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のバインダー樹脂溶液組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用の接着剤。

11. 請求項 2 または 3 に記載のバインダー樹脂溶液組成物を有効成分とするポリオレフィン樹脂塗装用のプライマー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/28, C09D123/28, C09D123/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L23/00-23/36, C09D123/00-123/36, C09D123/00-123/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/26310 A1 (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 11 May, 2000 (11.05.00), Full description & JP 2000-198807 A & EP 1153996 A1	1-11
Y	JP 10-168123 A (Toyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Full description (Family: none)	1-11
Y	JP 11-315185 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 16 November, 1999 (16.11.99), Full description & WO 00/42103 A1 & EP 4065245 A1	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 September, 2002 (11.09.02)

Date of mailing of the international search report
01 October, 2002 (01.10.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06378

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-114961 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Full description (Family: none)	1-11
Y	JP 7-18016 A (Toyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 20 January, 1995 (20.01.95), Full description (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L23/28, C09D123/28, C09J123/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L23/00-23/36, C09D123/00-123/36, C09J123/00-123/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 00/26310 A1 (日本製紙株式会社) 2000. 05. 11, 全明細書 & JP 2000-198807 A & EP 1153996 A1	1-11
Y	JP 10-168123 A (東洋化成工業株式会社) 1998. 06. 23, 全明細書 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 09. 02

国際調査報告の発送日

01. 10. 02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子



4 J 9362

電話番号 03-3581-1101 内線 6855

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-315185 A(日本製紙株式会社)1999. 11. 16 , 全明細書 & WO 00/42103 A1 & EP 4065245 A1	1-11
Y	JP 2001-114961 A(日本製紙株式会社)2001. 04. 24 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 7-18016 A (東洋化成工業株式会社) 1995. 01. 20 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-11